

## TRANSLATION

(19) European Patent Office  
(12) European Patent Application  
(11) **EP 735 181 A2**  
(51) International Class<sup>6</sup>: **D06P 3/24, D06P 1/673**  
  
(43) Disclosure Date: 10/2/1997 Bulletin 1996/40  
(21) Application Number: 96810166.7  
(22) Application Date: 3/18/1996  
(30) Priority: 3/27/1995 CH 865/95  
  
(84) Designated contracting countries:  
BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(71) Applicant:  
CIBA-GEIGY AG  
4002 Basel, Switzerland

(72) Inventor:  
Dr. Gerhard Reinert  
4123 Allschwil, Switzerland

(54) Title:  
**Dyeing of Multicolor Effects on Polyamide Fiber Materials in the  
Presence of Manganese Compounds**

### (57) Abstract

The invention pertains to a process for the dyeing of polyamide fiber mixtures which contain regularly stainable polyamide fiber materials and acid-modified polyamide fiber materials, with dye mixtures of acid dyes and cationic dyes, characterized in that before, during, or after the dyeing, at least one manganese(II) compound is added to the bath. The dyed materials obtained in this way show good light fastness.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Specification

The present invention pertains to a process for achieving multicolored effects on mixtures of different dyeable polyamide fiber materials in the presence of manganese compounds, which yields dyed materials with improved light fastness, and the polyamide fiber material treated with this.

Polyamide fiber materials are thermally and/or photochemically sensitive. The polyamide fiber can be damaged by the influence of light and/or heat.

For many applications it is necessary to give the polyamide fiber material a matte surface appearance, which is achieved industrially by introducing titanium dioxide pigments. Polyamide fiber materials pigmented in this way have proved particularly sensitive.

The goal of the present invention is to reduce the thermal and/or photochemical instability of polyamide fiber materials to achieve high light fastness, good care resistance, and aging resistance.

It has now been found that by dyeing polyamide fiber mixtures that consist of regularly dyeable polyamide fiber materials and acid-modified polyamide fiber material with dye mixtures of acid dyes and cationic dyes in the presence of manganese(II) compounds, thermal and/or photochemical instability can be eliminated completely or at least to a great extent and improved light fastness is achieved.

Therefore the invention pertains to a process for the dyeing of polyamide fiber mixtures that contain regularly dyeable polyamide fiber materials and acid-modified polyamide fiber materials with dye mixtures of acid dyes and cationic dyes, which is characterized in that before, during, and after the dyeing, at least one manganese(II) compound is added to the bath.

Surprisingly the dyed materials obtained with the process in accordance with the invention show improved light fastness and improved tear resistance.

As manganese(II) compounds in the process in accordance with the invention, all inorganic and organic salts as well as Mn(II) complex compounds come under consideration. The following may be mentioned as examples of inorganic salts: chlorides, acetates, phosphates, nitrates, and sulfates. The following may be mentioned as examples of organic salts: formates, oxalates, and lactates. Examples of Mn(II) complex compounds may

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

include: Mn(II) complexes of citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid, or phosphono-alkane-polycarboxylic acids.

The Mn(II) compounds mentioned may also be used in arbitrary mixtures with one another.

The Mn(II) compounds may be added to the dye bath before, during, or after the dyeing process.

It has proven particularly advantageous to add the Mn(II) compounds to the dye bath during the dyeing process. The Mn(II) compounds are advantageously added to the dye bath in quantities of 0.01 to 5 g/l, especially 0.1 to 1 g/l, preferably 0.1 to 0.7 g/l.

For the process in accordance with the invention, as acid dyes for example the dyes specified in the *Colour Index*, Third Edition of 1971, vol. 1, under C.I. Acid Dyes on pages 1003 to 1561 and in the supplements to this are suitable.

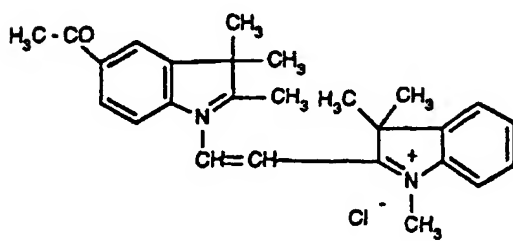
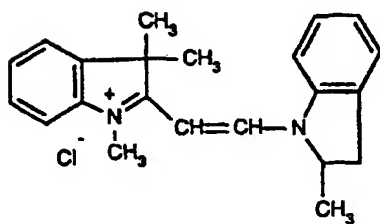
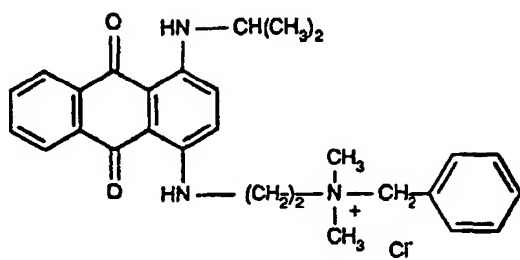
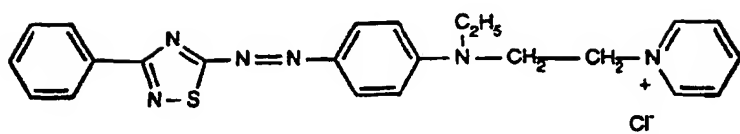
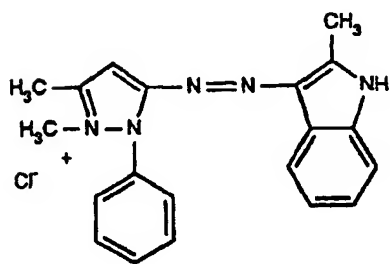
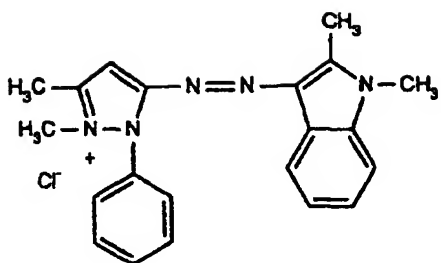
For the process in accordance with the invention as cationic dyes for example those dyes listed in the *Colour Index*, Third Edition of 1971, vol. 1, under C.I. Basic Dyes on pages 1611 to 1688 and in the supplements are suitable.

The acid dyes and the cationic dyes that are used in the process in accordance with the invention are known and can be produced according to known methods.

Chemically, the cationic dyes are dyes that have a colored (chromophor-containing) cation, especially a quaternary nitrogen atom, and a colorless anion. The dyes are present in the form of a salt of an inorganic or organic acid. They belong to a great variety of chemical classes; for example this may involve sulfates, chlorides, acetates, or methylsulfates of azo dyes, such as monoazo-, disazo-, and polyazo dyes; anthraquinone dyes; phthalocyanine dyes, diphenylmethane and triarylmethane dyes, methine, polymethine, azomethine, and azacyanine dyes; thiazole, ketonimine, acridine, cyanine, nitro, quinoline, benzimidazole, xanthene, azine, oxazine, and thiazine dyes. Preferred cationic dyes are those that contain a quaternary nitrogen atom in a heterocyclic ring; however, cationic dyes may also be used which contain the quaternary nitrogen atom on an alkyl chain.

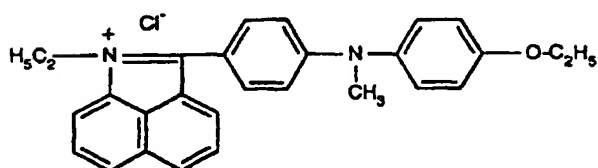
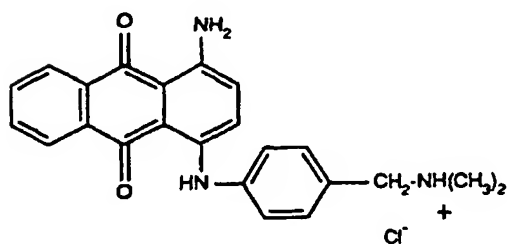
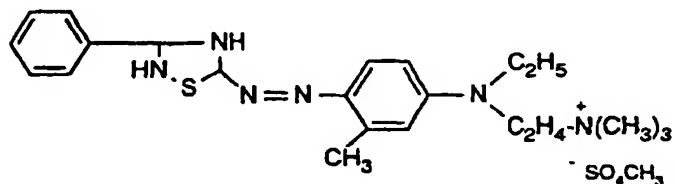
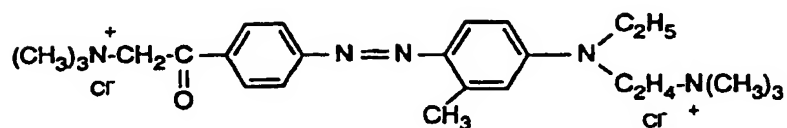
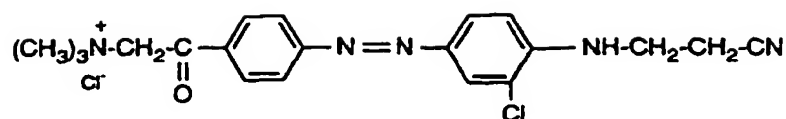
As examples of cationic dyes that can be used in the process in accordance with the invention, the following come under consideration:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





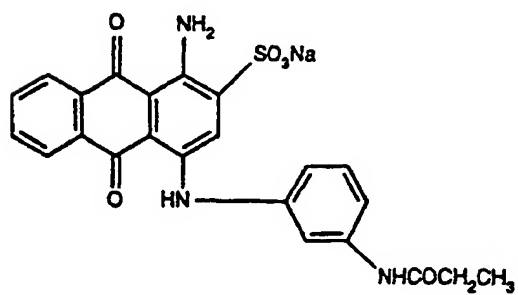
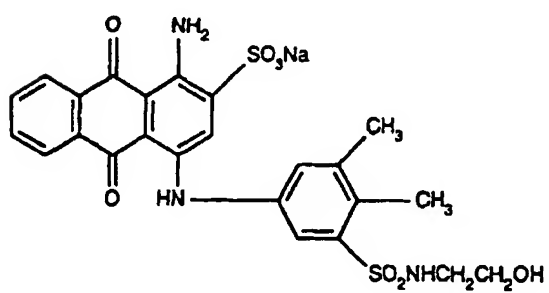
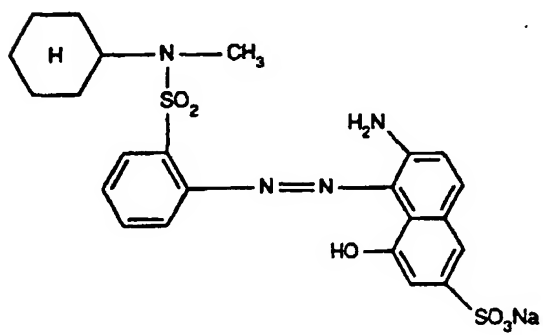
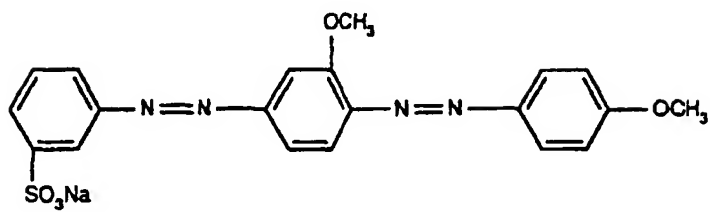
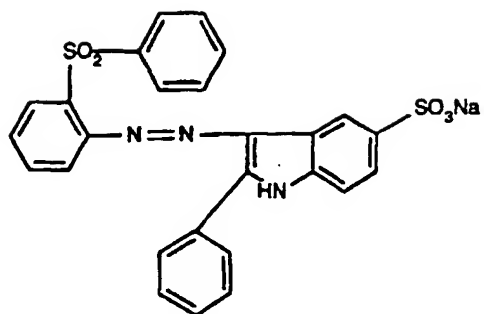
The acid dyes involve water-soluble dyes, which usually contain one or more water-solubilizing groups, especially sulfonic acid groups.

The acid dyes generally exist in the form of salts. As salts, especially alkali salts, particularly sodium, potassium, or lithium salts, and ammonium-containing salts, for example, ammonium or tetraalkylammonium salts, come under consideration.

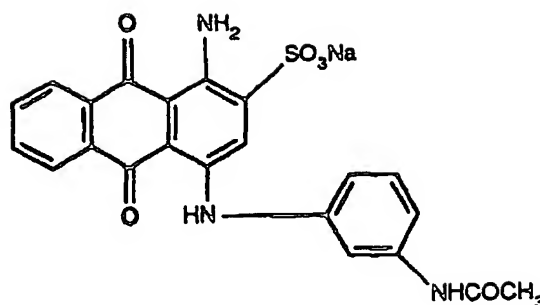
The acid dyes can belong to a great variety of classes, for example azo dyes, such as monoazo-, disazo-, and polyazo dyes; anthraquinone dyes, phthalocyanine dyes, diphenylmethane and triarylmethane dyes; methane, polymethine, and azomethine dyes.

As examples of acid dyes that can be used in the process in accordance with the invention, for example, the following come under consideration:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

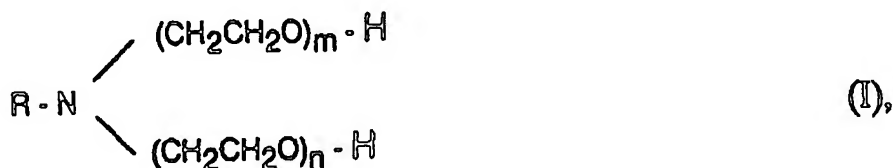


The dyeing in accordance with the process of the invention generally takes place under the conditions for dyeings on synthetic polyamide with cationic dyes and acid dyes. A temperature between 30 and 130°C, especially between 50 and 98°C, has proven suitable as the dyeing temperature. The pH is usually between 3.5 and 7.0, wherein it is particularly advantageous to modify the pH during dyeing in the direction of acid pH.

A preferred embodiment of the process in accordance with the invention is characterized in that a complexing agent that can form a complex with the  $Mn^{2+}$  ions is added to the dye bath. As complexing agent, the following compounds have proven suitable: gluconic acid, polyaminopolycarboxylic acid, tripolyphosphates, orthophosphates, phosphonic acid, phosphonoalkanepolycarboxylic acids, citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid.

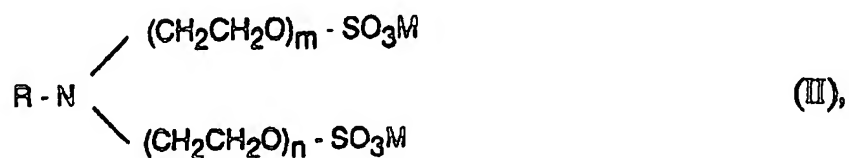
Likewise preferred is an embodiment of the process in accordance with the invention which is characterized in that a balancing agent is added to the dye bath. As the balancing agent, for example, commercial balancing agents come under consideration, as are suggested for example in EP-A-0 089 004.

Preferably the following compounds are used as balancing agents: compounds of the formula



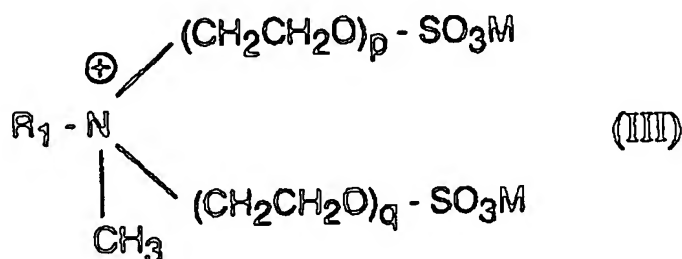
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

wherein R represents C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkenyl or C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-cycloalkenyl; especially R-N is the tallow fatty amine radical, and m+n is 2 to 25, especially 2 to 15; or the formula



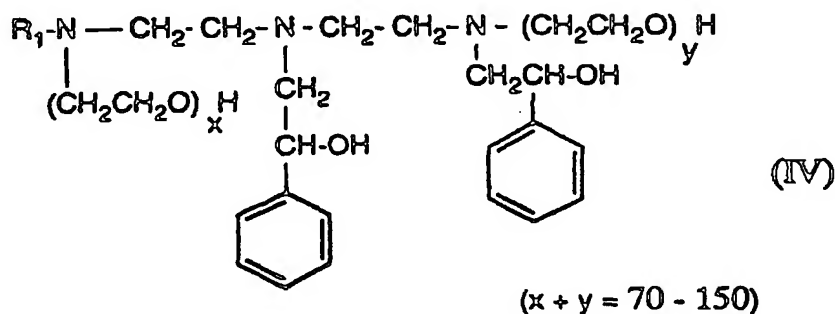
wherein R represents C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkenyl or C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-cycloalkenyl, in particular R-N is the radical of tallow fatty amine, m+n is 2 to 25, especially 2 to 15, and M is hydrogen, alkali metal or ammonium;

Compounds of the formula



wherein R<sub>1</sub> represents C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkenyl or C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-cycloalkenyl, especially a C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub>-hydrocarbon radical and p+q = 15 - 60, especially 20 - 40, preferably 34, and M is hydrogen, alkali metal or ammonium;

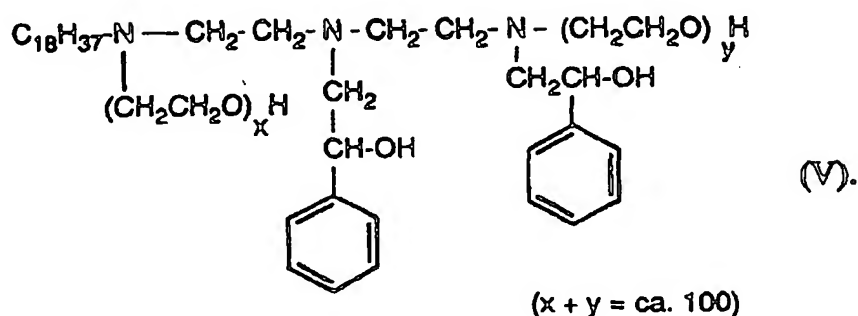
Compounds of the formula



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



wherein R<sub>1</sub> represents C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alkenyl or C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-cycloalkenyl, especially compounds of the formula



In addition, mixtures of the components mentioned are also significant as balancing agents. The dye bath can also contain additional customary auxiliaries, for example wetting agents, deaerating agents, and/or antifoam agents, etc.

The application of the manganese(II) compounds can take place continuously or batchwise.

In the process in accordance with the invention, carpets are preferably made of mixtures of acid-modified polyamide fiber material and regular polyamide fiber material, wherein the latter can be used in various deep-dyeable types.

The dyeing process takes place in a manner known in and of itself.

In dyeing according to the extraction process, the bath ratio can be selected within a broad range, e.g. 1:2 to 1:100, preferably 1:10 to 1:40. It is advantageous to work at a temperature of 30 to 130°C, preferably 50 to 98°C.

In dyeing according to the continuous process, the bath application rate advantageously amounts to 40 to 700, preferably 40 to 500 percent by weight, followed by a steaming process, e.g. at 100°C for 5 minutes.

After the end of the dyeing process, the dyed products produced are washed and dried in the usual way.

According to the present invention, dyed materials with good thermal and/or photochemical stability are obtained.

As dyes to be stabilized in accordance with the invention, those come under consideration which are produced from acid dyes and cationic dyes, especially axo and anthraquinone dyes.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

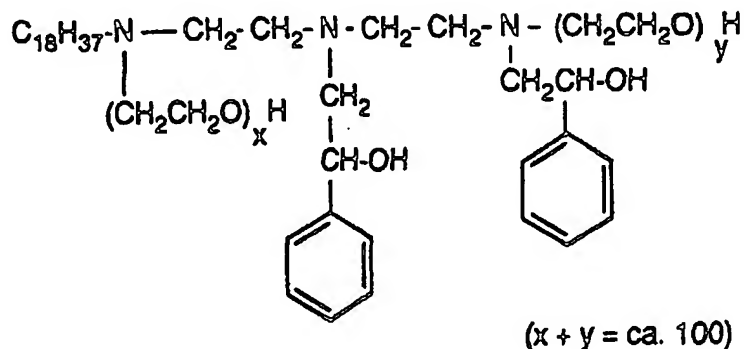
Polyamide fiber material in the process according to the invention is defined as a mixture of synthetic polyamide material, especially polyamide-6 or polyamide-66 in a mixture with acid-modified polyamide fiber material, i.e., basically dyeable polyamides. Fundamentally the polyamide material can exist in a great variety of processing forms, for example as fibers, yarn, woven materials, knitted materials, nonwoven materials, or floc materials. Polyamide carpets are preferred. The polyamide fiber material made of regular and acid-modified polyamide can exist in any desired mixing ratio. Mixtures of these polyamide fiber materials in a 10:1 to 1:10 ratio, especially 25:75 to 75:25 and advantageously 40:60 to 60:40, are preferred.

The examples that follow will illustrate the invention. "Parts" means parts by weight and "percent" means percent by weight. Temperatures are given in degrees Celsius. The percent by weight values given pertain to the fiber weight used.

#### Example 1:

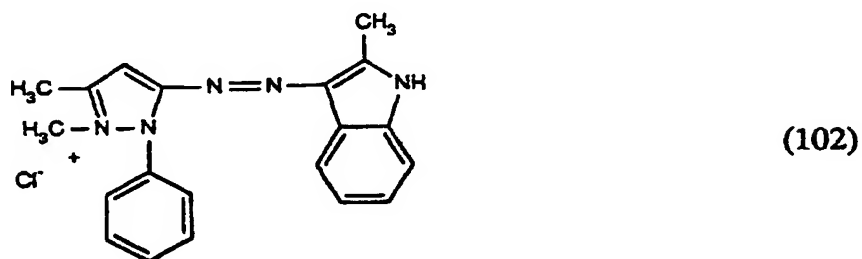
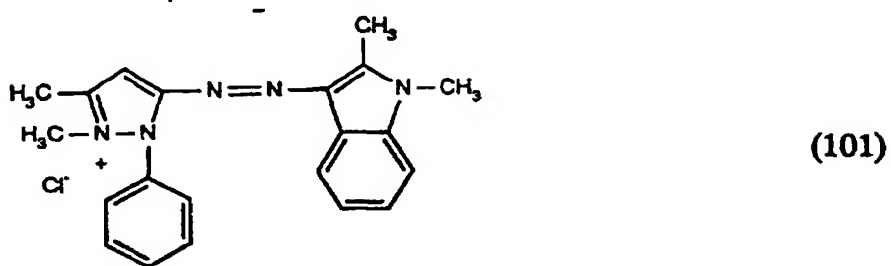
Two samples, 20 g each, of a prewashed polyamide carpet are prepared; the pile has a weight of 500 g/m<sup>2</sup> and consists of 50 wt % regularly dyeable polyamide fiber material and 50 wt % basically dyeable polyamide fiber material of 1300 dtex. These samples are dyed in bombs [for example in a Labomat® from the firm of Mathis, Niederhasli, Switzerland], wherein the bath ratio is 1:25. For both dyeings, first a bath of the following composition is prepared:

1 g/l of the dye auxiliary of the formula

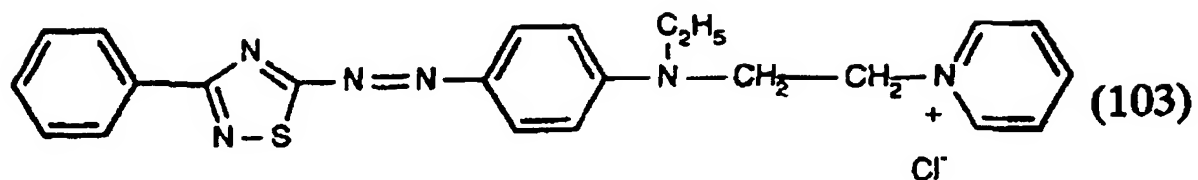


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

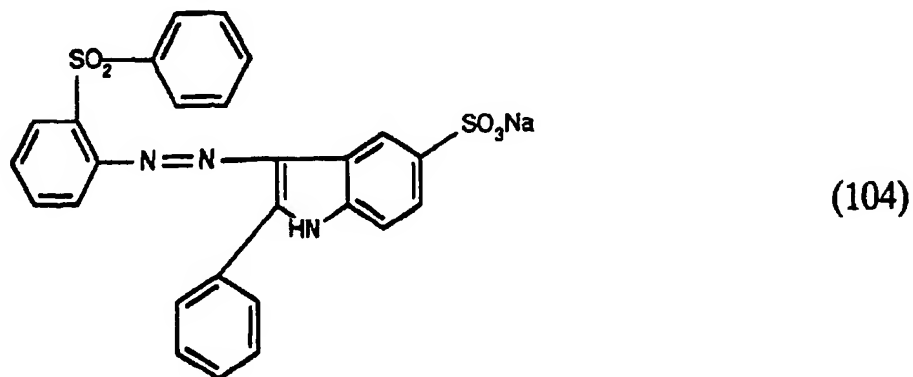
and 1 wt % acetic acid (80%). The following dyes are dissolved in the baths: 0.05 wt % of a 1:1 mixture of the dyes of the formulas



0.15 wt % of the dye of the formula

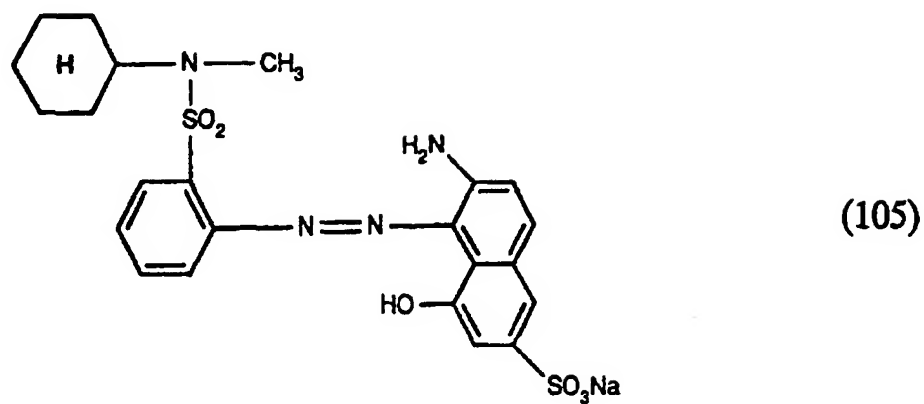


0.04 wt % of the dye of the formula

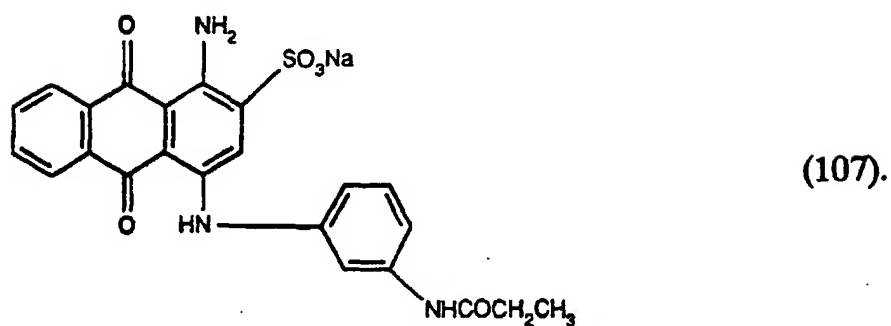
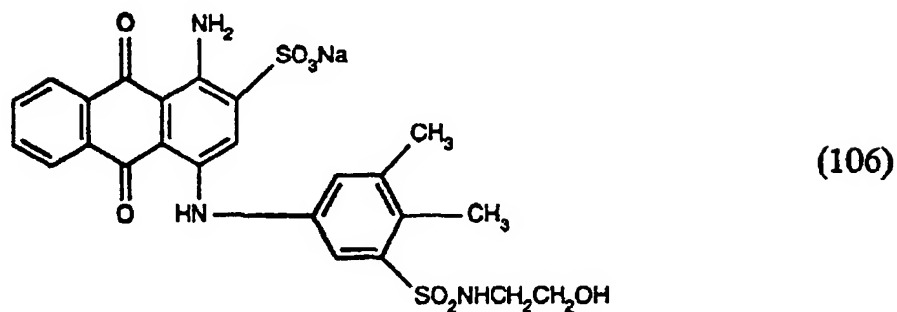


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

0.05 wt % of the dye of the formula



and 0.15 wt % of the 3:1-mixture of the dyes of the formulas



The bath is separated into two portions. Bath 1 remains unchanged, but on the other hand bath 2 is treated with 0.5 g/l manganese(II) acetate.

The carpet samples are placed in the baths, heated to 40°C, and the dyeing is begun. First, heating is performed at a rate of 2°C/min to 95°C, then the dyeing is performed for 60

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



minutes at this temperature, followed by cooling, cold rinsing, centrifugation, and drying at 100°C.

The product is a carpet with an orange/blue pattern. The separation of the two colors is excellent on both samples.

The light fastness is determined for the two samples according to ISO standard 105-B02 and AATCC 16E. The following results are obtained:

Carpet dyed with	Light fastness ISO 105-B02 after 300 hours	Light fastness AATCC 16E after 150 hours
Dye bath 1	5	3
Dye bath 2	6 - 7	3 - 4

The light fastness readings according to ISO 105-B02 are determined with the blue scale, and the light fastness readings according to AATCC 16E are determined with the gray scale.

It is apparent from the illuminated patterns that the improvement of the light fastness particularly pertains to the basically dyeable part, since this dominates the design because of its color (orange).

Addition of Mn(II) ions brings about an improvement of the light fastness.

#### Example 2:

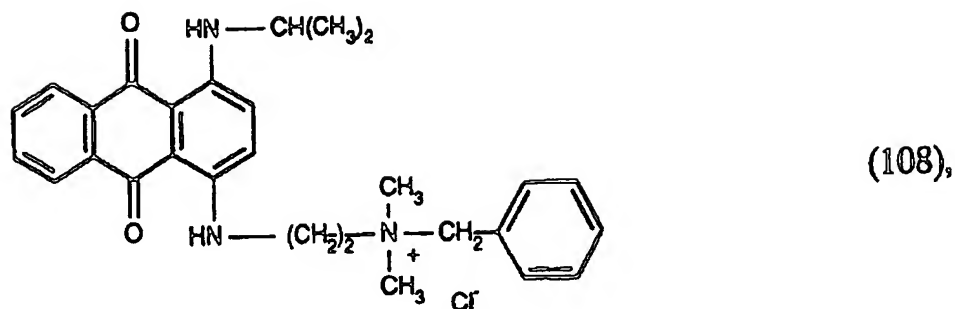
20 g of a prewashed polyamide carpet are prepared, the nap of which consists of fibers dyeable with basic and acid dyes in a 1:1 ratio. The dyeing is performed as in example 1, but the following dye combination is used:

0.002 wt % of the 1:1 dye mixture of the dyes of formulas (101) and (102),

0.01 wt % of the dye of formula (103),

0.04 wt % of the dye of formula

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



0.22 wt % of the dye of formula (104),

0.18 wt % of the dye of formula (105) and,

0.26 wt % of the 3:1 dye mixtures of the dyes of formulas (106) and (107).

The dye bath 3 remains analogous to dye bath 1 without addition of Mn(II) ions, whereas 3 wt % of the following compound are added to dye bath 4: Mn(II) complex of the tetrasodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid.

The preparation and drying of the dyed material takes place as indicated in example 1.

The determination of the light fastness of the two samples takes place according to ISO standard 105-B02 and AATCC 16E. The following results are obtained:

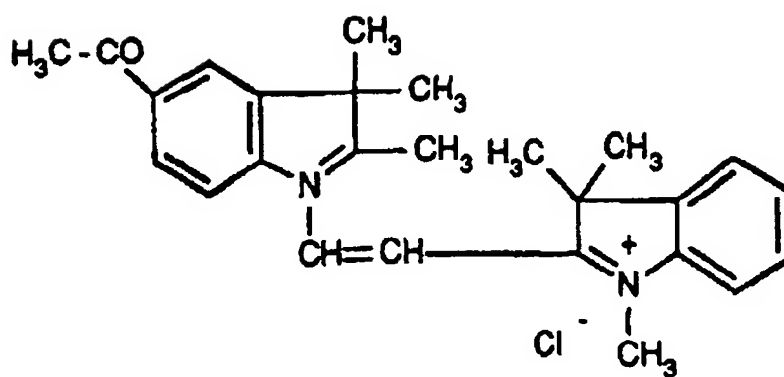
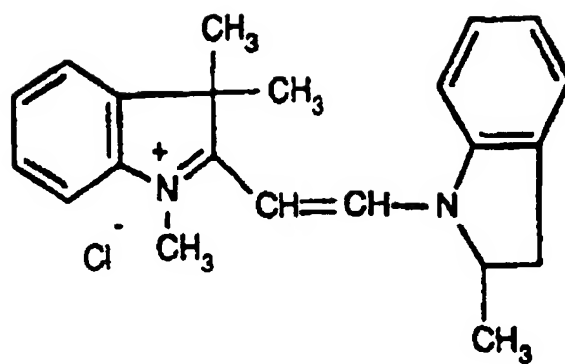
Dyeing with	Light fastness ISO 105-B02 after 300 hours	Light fastness AATCC 16E after 150 hours
Dye bath 3	4 – 5	3
Dye bath 4	6	4

The light fastness readings according to ISO 105-B02 are determined with the blue scale and the light fastness readings according to AATCC 16E are determined with the gray scale.

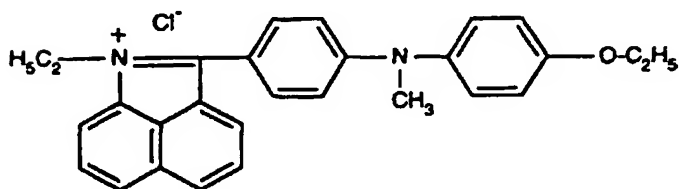
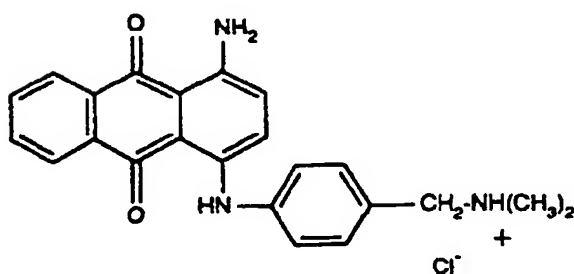
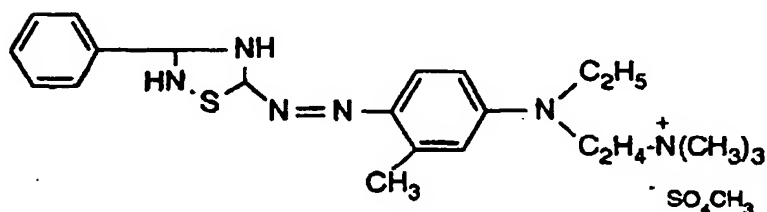
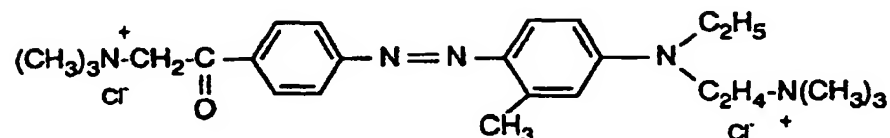
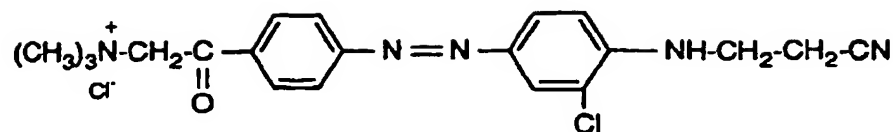
It is apparent from the illuminated patterns that the improvement pertains exclusively to the basically dyeable portion.

If the procedures specified in examples 1 and 2 are followed, and instead of the dyes indicated there, those of the following formulas are used, dyed materials with improved light fastness are likewise obtained:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## Claims

1. Process for dyeing polyamide fiber mixtures that contain regularly dyeable polyamide fiber materials and acid-modified polyamide fiber materials, with dye mixtures of acid dyes and cationic dyes, characterized in that before, during, or after dyeing, at least one manganese(II) compound is added to the bath.
2. Process in accordance with claim 1, characterized in that inorganic or organic salts or Mn(II) complex compounds are used as the manganese(II) compounds.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



3. Process in accordance with claim 2, characterized in that manganese chlorides, acetates, phosphates, nitrates or sulfates are used.
4. Process in accordance with claim 2, characterized in that manganese formates, oxylates, or lactates are used.
5. Process in accordance with claim 2, characterized in that as the manganese(II) complex compounds, Mn(II) complexes of citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid, or phosphoalkanepolycarboxylic acid are used.
6. Process in accordance with one of the claims 1-5, characterized in that mixtures of the Mn(II) compounds are used.
7. Process in accordance with the claims 1-6, characterized in that the manganese(II) compounds are used in a quantity of 0.01 to 5 g/l, especially 0.1 to 1 g/l and preferably 0.1 to 0.7 g/l.
8. Process in accordance with one of the claims 1-7, characterized in that a complexing agent is added to a dye bath containing an Mn(II) compound.
9. Process in accordance with one of the claims 1-8, characterized in that the dyeing is performed in the presence of a balancing auxiliary.
10. Process in accordance with one of the claims 1-8, characterized in that at least one manganese(II) compound is added to the bath during dyeing.
11. The polyamide fiber material obtained by the process in accordance with claim 1.
12. Process in accordance with one of the claims 1-9, characterized in that the manganese(II) compounds are applied to the fibers according to an extraction or continuous process.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) European Patent Office  
(12) European Patent Application  
(11) EP 735 181 A3  
(51) International Class<sup>6</sup>: D06P 3/24, D06P 1/673, D06P 1/647, D06P 1/653,  
D06P 3/82, D06P 3/854

(88) Publication Date A3: 4/15/1998 Bulletin 1998/16  
(43) Disclosure Date: 10/2/1997 Bulletin 1996/40  
(21) Application Number: 96810166.7  
(22) Application Date: 3/18/1996  
(30) Priority: 3/27/1995 CH 865/95

(84) Designated contracting countries:  
BE CH DE DK FR GB IT LI NL  
Designated extension countries:  
LT LV SI

(71) Applicant:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4002 Basel, Switzerland

(72) Inventor:  
Dr. Gerhard Reinert  
4123 Allschwil, Switzerland

(54) Title:  
**Dyeing of Multicolor Effects on Polyamide Fiber Materials in the  
Presence of Manganese Compounds**

**(57) Abstract**

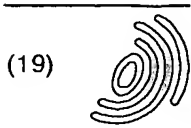
The invention pertains to a process for the dyeing of polyamide fiber mixtures which contain regularly stainable polyamide fiber materials and acid-modified polyamide fiber materials, with dye mixtures of acid dyes and cationic dyes, characterized in that before, during, or after the dyeing, at least one manganese(II) compound is added to the bath. The dyed materials obtained in this way show good light fastness.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE PERTINENT			
Category	Citation of document with indication if necessary of pertinent parts	claims	INT. CL. OF APPLICATION
A	EP 0 569 793 A (BAYER AG) *The entire document*	1	D06P 3/24, D06P 1/673, D06P 1/647, D06P 1/653, D06P 3/82, D06P 3/854  <u>Areas searched</u>  D06P
E	DE 196 10 084 A (CIBA GEIGY AG) *The entire document*	1	
Location of search THE HAGUE		Date of search 18 Feb 1998	Examiner Heywood, C
<p>CATEGORY OF DOCUMENTS CITED</p> <p>X: especially pertinent alone</p> <p>Y: especially pertinent in combination with another document of same category</p> <p>A: technological background</p> <p>O: unwritten disclosure</p> <p>P: interim literature</p> <p>T: theory or principle at basis of invention</p> <p>E: older patent document only published on or after the application date</p> <p>D: document cited in the application</p> <p>L: document cited for other reasons</p> <p>&amp; Member of same patent family, concordant document</p>			

Translation:  
Language Services Unit  
ChemTek Translations, Inc.  
March 12, 2003

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
Europ an Pat nt Offic  
Office uropéen des brevets



(11) EP 0 735 181 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: D06P 3/24, D06P 1/673

(21) Anmeldenummer: 96810166.7

(22) Anmeldetag: 18.03.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 27.03.1995 CH 865/95

(72) Erfinder: Reinert, Gerhard, Dr.  
4123 Allschwil (CH)

(54) **Färben von Mehrfarbeneffekten auf Polyamidfasermaterial in Gegenwart von Mangan-Verbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmi-

schungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird. Die so erhaltenen Färbungen zeigen eine gute Lichtechtheit.

EP 0 735 181 A2

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzielung von Mehrfarbeneffekten auf Mischungen verschieden anfärbbarer Polyamidfasermaterialien in Gegenwart von Mangan-Verbindungen, welches Färbungen mit verbesserter

Lichteinheit liefert, und das damit behandelte Polyamidfasermaterial.

Polyamidfasermaterialien sind thermisch und/oder photochemisch sensibel. Durch Licht- und/oder Wärmeeinwirkung kann die Polyamidfaser geschädigt werden.

Für viele Verwendungszwecke muss das Polyamidfasermaterial mattiert sein, was technisch durch Einbringen von Titandioxidpigmenten erzielt wird. Derartig pigmentierte Polyamidfasermaterialien haben sich als besonders sensibel erwiesen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es die thermische und/oder photochemische Instabilität von Polyamidfasermaterialien zu vermindern, um hohe Lichteinheiten, eine gute Reißfestigkeit und eine gute Alterungsbeständigkeit zu erzielen.

Es wurde nun gefunden, dass durch Färben von Polyamidfasermischungen, welche aus regulär anfärbbaren Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierten Polyamidfasermaterialien bestehen, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen in Gegenwart von Mangan(II)-Verbindungen die thermische und/oder photochemische Instabilität ganz oder zumindest in grossem Masse beseitigt werden kann und eine verbesserte Lichteinheit erreicht wird.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird.

Überraschenderweise zeigen die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen eine verbesserte Lichteinheit und eine verbesserte Reißfestigkeit.

Als Mangan(II)-Verbindungen kommen in dem erfindungsgemässen Verfahren alle anorganischen und organischen Salze sowie Mn(II)-Komplexverbindungen in Betracht. Als Beispiele für anorganische Salze seien genannt: Chloride, Acetate, Phosphate, Nitrate und Sulfate. Als Beispiele für organische Salze seien genannt: Formiate, Oxalate und Lactate. Als Beispiele für Mn(II)-Komplexverbindungen seien genannt: Mn(II)-Komplexe der Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Phosphono-alkan-polycarbonsäuren.

Die genannten Mn(II)-Verbindungen können auch in beliebiger Mischung untereinander eingesetzt werden.

Die Mn(II)-Verbindungen können dem Färbebad vor, während oder nach dem Färbevorgang zugesetzt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Mn(II)-Verbindungen während des Färbevorgangs dem Färbebad zuzusetzen. Die Mn(II)-Verbindungen werden vorteilhafterweise in Mengen von 0,01 bis 5 g/l, insbesondere 0,1 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 g/l dem Färbebad zugesetzt.

Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich als Säurefarbstoffe z.B. die im Colour Index, 3. Edition von 1971, Volume 1, unter C.I. Acid Dyes auf den Seiten 1003 bis 1561 sowie auch in den Ergänzungsbänden dazu angegebenen Farbstoffe.

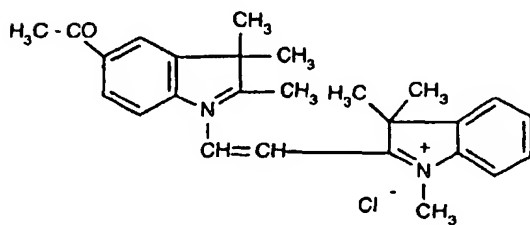
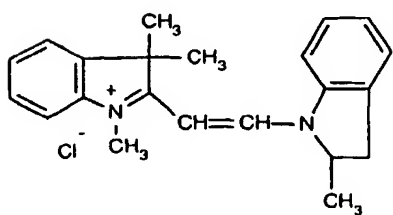
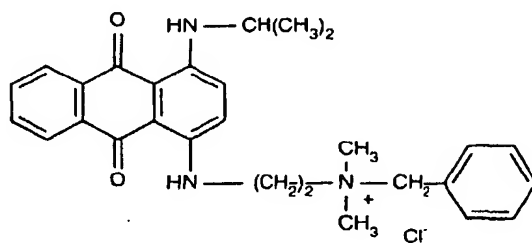
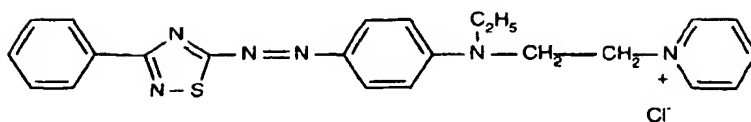
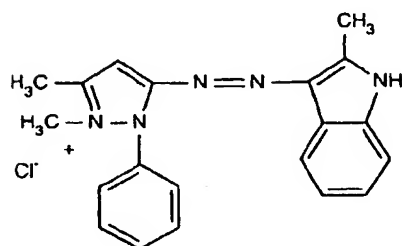
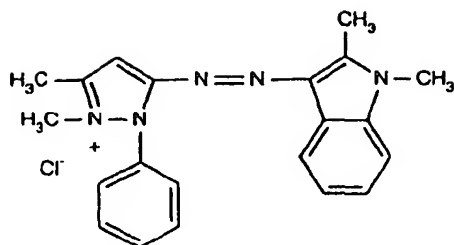
Für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich als kationische Farbstoffe z.B. die im Colour Index, 3. Edition von 1971, Volume 1, unter C.I. Basic Dyes auf den Seiten 1611 bis 1688 sowie auch in den Ergänzungsbänden dazu angegebenen Farbstoffe.

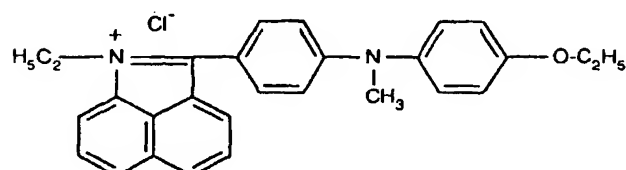
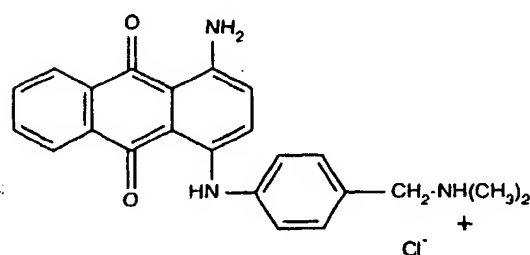
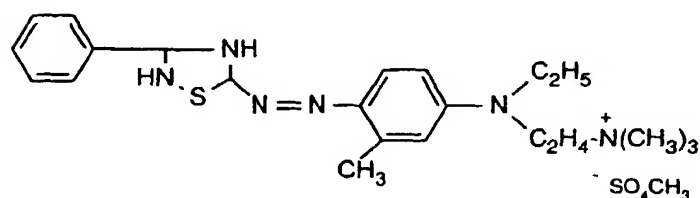
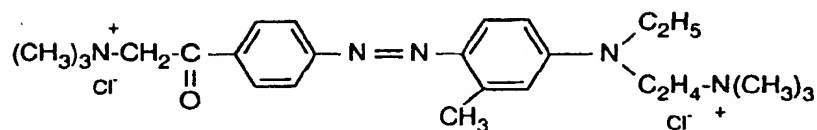
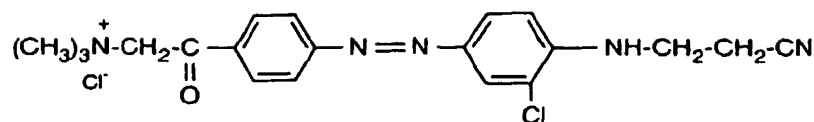
Die Säurefarbstoffe und die kationischen Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Es handelt sich bei den kationischen Farbstoffen dabei chemisch um Farbstoffe, die ein farbiges (chromophorhaltiges) Kation, insbesondere ein quaternäres Stickstoffatom, und ein farbloses Anion enthalten. Die Farbstoffe liegen in Form eines Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure vor. Sie gehören den verschiedensten chemischen Klassen an; beispielsweise handelt es sich um Sulfate, Chloride, Acetate oder Methylsulfate von Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffen, von Anthrachinonfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, von Diphenylmethan- und Triarylmethanfarbstoffen, von Methin-, Polymethin-, Azomethin- und Azacyaninfarbstoffen, von Thiazol-, Ketonimin-, Acridin-, Cyanin-, Nitro-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Azin- Oxazin- und Thiazininfarbstoffen. Bevorzugte kationische Farbstoffe sind solche, die ein quaternäres Stickstoffatom in einem heterocyclischen Ring enthalten; es können aber auch kationische Farbstoffe verwendet werden, die das quaternäre Stickstoffatom an einer Alkylkette enthalten.

Als Beispiele für kationische Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, kommen z.B. in Betracht:





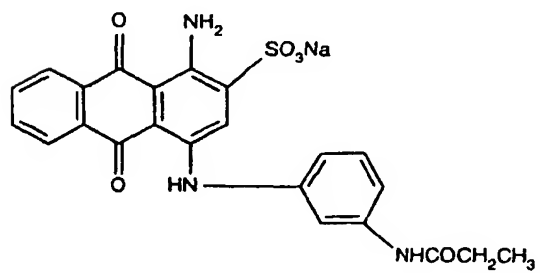
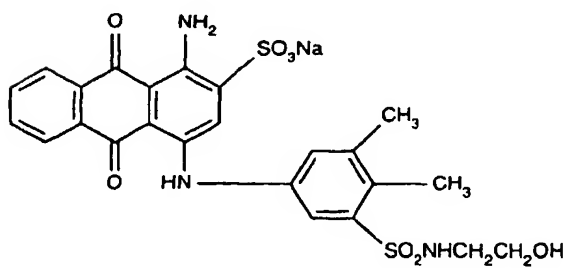
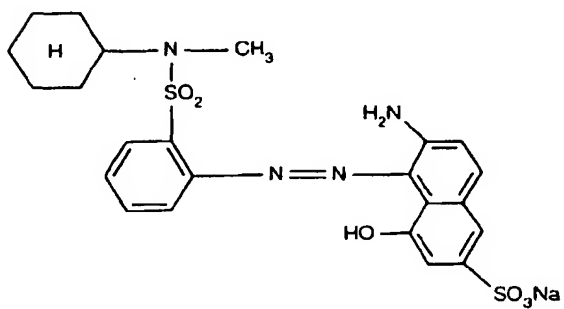
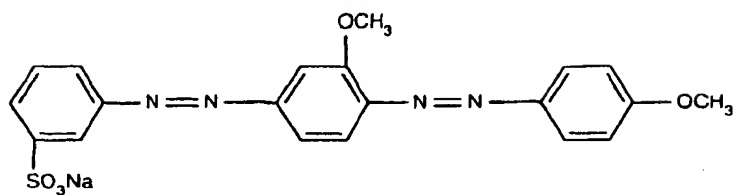
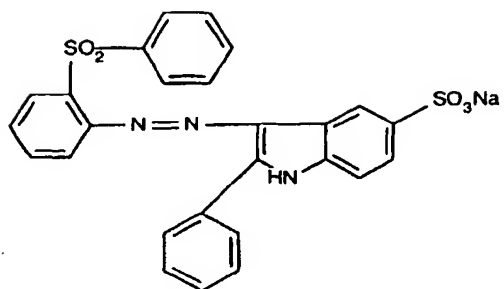


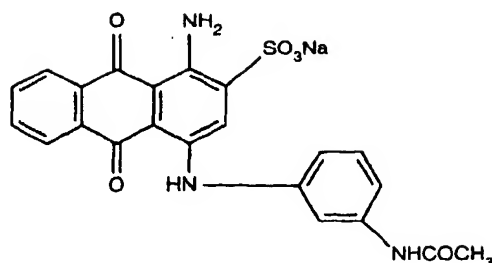
Es handelt sich bei den Säurefarbstoffen um wasserlösliche Farbstoffe, die meist eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten.

Die Säurefarbstoffe liegen in der Regel als Salze vor. Als Salze kommen insbesondere Alkalisalze, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze, und ammoniumhaltige Salze, z.B. als Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalze, in Betracht.

Die Säurefarbstoffe können den verschiedensten Klassen angehören, wie z.B. Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- und Polyazofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, Diphenylmethan- und Triaryl-methanfarbstoffen, Methin-, Polymethin-, Azomethinfarbstoffen.

Als Beispiele für Säurefarbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, kommen z. B. in Betracht:



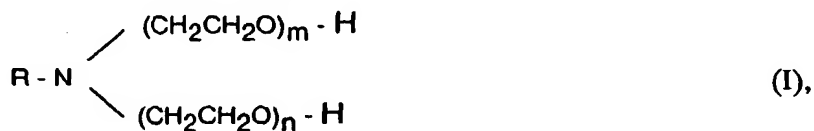


Die Färbung gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erfolgt in der Regel unter den für Färbungen auf synthetischem Polyamid mit kationischen Farbstoffen und Säurefarbstoffen üblichen Bedingungen. Als Färbetemperatur hat sich eine Temperatur zwischen 30 und 130°C, insbesondere zwischen 50 und 96°C als geeignet erwiesen. Der pH-Wert liegt üblicherweise zwischen 3,5 und 7,0, wobei es besonders vorteilhaft ist, den pH-Wert während des Färbens in Richtung saueren pH-Wert zu ändern.

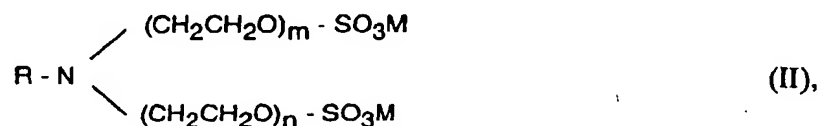
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man dem Färbebad einen Komplexbildner, der mit den  $Mn^{2+}$ -Ionen einen Komplex bilden kann, zusetzt. Als Komplexbildner haben sich die folgenden Verbindungen als geeignet erwiesen: Gluconsäure, Polyaminopolycarbonsäuren, Triphosphosphate, ortho-Phosphate, Phosphonsäure, Phosphono-alkan-polycarbonsäuren, Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass man dem Färbebad ein Egalisiermittel zusetzt. Als Egalisiermittel kommen z.B. handelsübliche Egalisierungsmittel in Betracht, wie sie z.B. in der EP-A-0 089 004 angegeben sind.

Vorzugsweise werden folgende Verbindungen als Egalisierungsmittel eingesetzt: Verbindungen der Formel

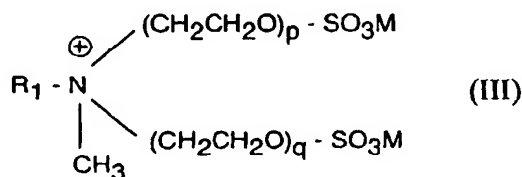


worin R für  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_8$ - $C_{22}$ -Cycloalkenyl steht, insbesondere ist R-N der Rest des Talgfettamins, und  $m+n$  ist 2 bis 25, insbesondere 2 bis 15; oder der Formel



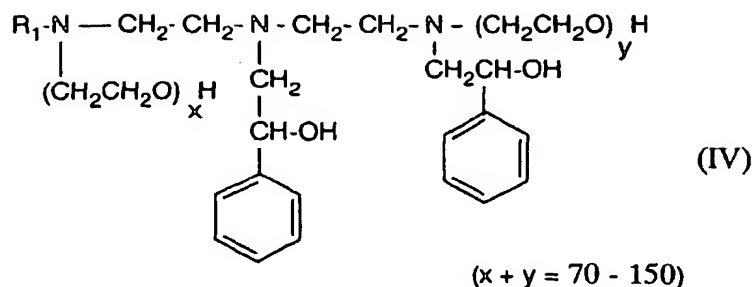
worin R für  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_8$ - $C_{22}$ -Cycloalkenyl steht, insbesondere ist R-N der Rest des Talgfettamins,  $m+n$  ist 2 bis 25, insbesondere 2 bis 15, und M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium ist;

Verbindungen der Formel

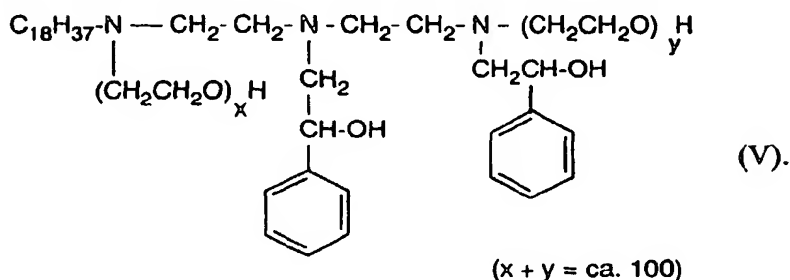


worin  $R_1$  für  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_8$ - $C_{22}$ -Cycloalkenyl steht, insbesondere für einen  $C_{20}$ - $C_{22}$ -Kohlenwasserstoffrest und  $p+q = 15 - 60$ , insbesondere 20 - 40, vorzugsweise 34 ist, und M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium ist;

Verbindungen der Formel



worin R<sub>1</sub> für C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Cycloalkenyl steht, insbesondere Verbindungen der Formel



Ferner sind auch Mischungen der genannten Komponenten als Egalisierhilfsmittel von Bedeutung. Das Färbebad kann auch weitere übliche Hilfsmittel z.B. Netzmittel, Entlüftungsmittel und/oder Antischaummittel usw. enthalten.

Die Applikation der Mangan(II)-Verbindungen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Bevorzugt sind in dem erfindungsgemässen Verfahren Teppiche aus Mischungen von sauer modifiziertem Polyamidfasermaterial und regulärem Polyamidfasermaterial, wobei letzteres in verschieden tief anfärbbaren Typen eingesetzt werden kann.

Der Färbevorgang erfolgt in an sich bekannter Weise.

Beim Färben nach Ausziehverfahren kann das Flottenverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:2 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:40. Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von 30 bis 130°C, vorzugsweise 50 bis 98°C.

Beim Färben nach Kontinuerverfahren beträgt der Flottenauflauf zweckmässig 40-700, vorzugsweise 40-500 Gew.-%, wobei sich ein Dämpfprozess, z.B. bei 100°C während 5 Minuten anschliesst.

Nach Beendigung des Färbeprozesses werden die hergestellten Färbungen auf übliche Weise gewaschen und getrocknet.

Man erhält nach der vorliegenden Erfindung Färbungen mit guter thermischer und/oder photochemischer Stabilität.

Als die erfindungsgemäss zu stabilisierenden Färbungen kommen solche in Betracht, die durch Säurefarbstoffe und kationische Farbstoffe, besonders Azo- und Anthrachinonfarbstoffe erzeugt werden.

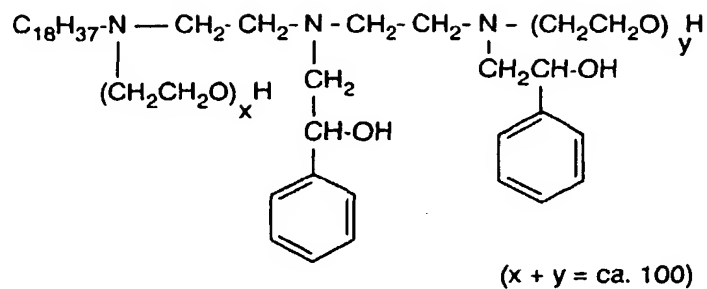
Unter Polyamidfasermaterial wird in dem erfindungsgemässen Verfahren ein Gemisch synthetischer Polyamidfasermaterialien, insbesondere Polyamid-6 bzw. Polyamid 66 in Mischung mit sauer modifiziertem Polyamidfasermaterial, d.h. basisch anfärbbares Polyamid verstanden. Grundsätzlich kann das Polyamidmaterial in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke, Vlies oder Flormaterial. Bevorzugt sind Polyamidteppiche. Das Polyamidfasermaterial aus regulärem und sauer modifiziertem Polyamid kann in jedem gewünschten Mischungsverhältnis vorliegen. Bevorzugt sind Mischungen dieser Polyamidfasermaterialien im Verhältnis 10:1 bis 1:10, insbesondere 25:75 bis 75:25 und vorteilhaft 40:60 bis 60:40.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf das eingesetzte Fasergewicht.

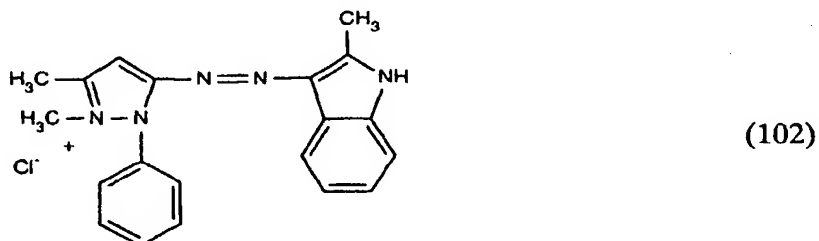
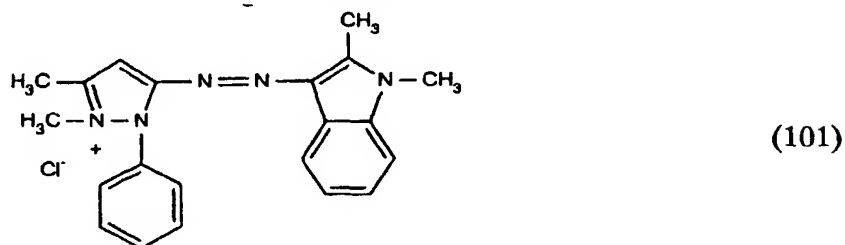
#### Beispiel 1:

Es werden 2 Muster zu je 20g eines vorgewaschenen Polyamidteppichs vorbereitet; der Pol hat ein Gewicht von 500 g/qm und besteht zu 50 Gew.-% aus regulär färbbarem Polyamidfasermaterial und zu 50 Gew.-% aus basisch färbbarem Polyamidfasermaterial von 1300 dtex. Diese Muster werden in Bomben [z.B. in einem Labomat® der Firma Malthis, Niederhasli, Schweiz] gefärbt, wobei das Flottenverhältnis 1:25 beträgt. Für beide Färbungen wird zunächst eine Flotte folgender Zusammensetzung zubereitet:

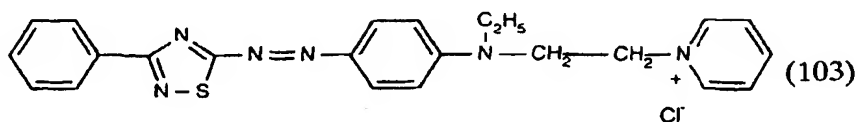
1g/l des Färbereihilfsmittels der Formel



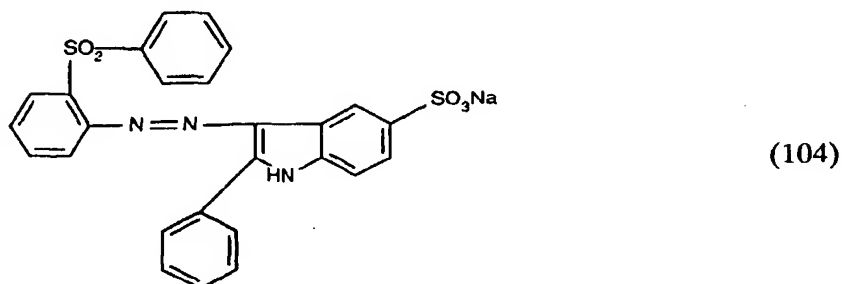
und 1 Gew.-% Essigsäure (80%-ig). In den Flotten werden folgende Farbstoffe gelöst:  
0,05 Gew.-% einer 1:1-Mischung aus den Farbstoffen der Formeln



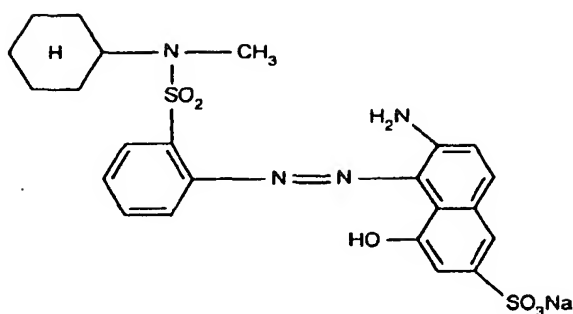
0,15 Gew.-% des Farbstoffes der Formel



0,04 Gew.-% des Farbstoffes der Formel

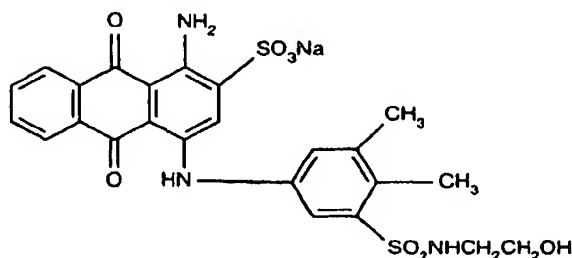


0,05 Gew.-% des Farbstoffes der Formel

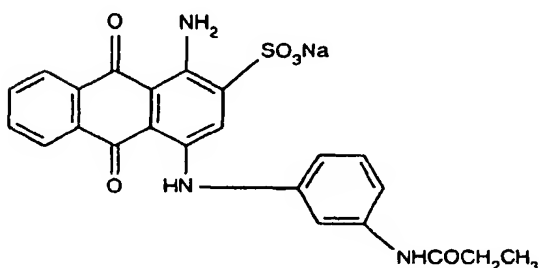


(105)

und 0.15 Gew.-% der 3:1-Farbstoffmischung aus den Farbstoffen der Formeln



(106)



(107).

Die Färbeflotte wird halbiert. Die Flotte 1 bleibt unverändert, Flotte 2 wird dagegen mit 0,5 g/l Mangan(II)acetat versetzt.

Die Teppichmuster werden in die auf 40°C erwärmten Flotten gegeben und mit dem Färben begonnen. Zunächst wird mit 2°C/Minute auf 95°C aufgeheizt, dann 60 Minuten bei dieser Temperatur gefärbt, schliesslich abgekühlt, kalt gespült, zentrifugiert und bei 100°C getrocknet.

Man erhält einen Teppich mit einer Orange/Blau-Musterung. Die Trennung der beiden Farben ist auf beiden Mustern ausgezeichnet.

Die Ermittlung der Lichtechtheit der beiden Muster erfolgt nach ISO-Norm 105-B02 und AATCC 16E. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Teppich gefärbt mit	Lichtechtheit ISO 105-B02 nach 300 Stunden	Lichtechtheit AATCC 16E nach 150 Stunden
Färbeflotte 1	5	3
Färbeflotte 2	6 - 7	3 - 4

Die Lichtechtheitsnoten gemäss ISO 105-B02 werden mit dem Blaumassstab und die Lichtechtheitsnoten gemäss AATCC 16E werden mit dem Graumassstab ermittelt.

Aus den belichteten Mustern ist zu ersehen, dass die Verbesserung der Lichtechtheit besonders den basisch anfärbbaren Teil betrifft, da dieser vom Farblton her (orange) das Dessin dominiert.

Durch den Zusatz von Mn(II)-Ionen wird eine Verbesserung der Lichtechtheit erzielt.

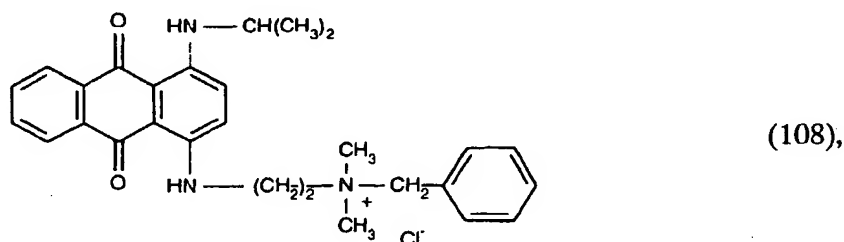
Beispiel 2.

Man bereitet 20 g eines vorgewaschenen Polyamidteppichs, dessen Flor aus mit basischen und sauren Farbstoffen anfärbbaren Fasern im Verhältnis 1:1 besteht. Man färbt wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch die folgende Farbstoff-Kombination:

0,002 Gew.-% der 1:1-Farbstoffmischung der Farbstoffe der Formeln (101) und (102),

0,01 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (103),

0,04 Gew.-% des Farbstoffes der Formel



0,22 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (104),

0,18 Gew.-% des Farbstoffes der Formel (105), und

0,26 Gew.-% der 3:1-Farbstoffmischung der Farbstoffe der Formeln (106) und (107).

Das Färbbad 3 verbleibt analog Färbbad 1 ohne Zusatz von Mn(II)-Ionen, während dem Färbbad 4 3 Gew.-% der folgenden Verbindung zugesetzt werden: Mn(II)-Komplex des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure.

Die Fertigstellung und Trocknung der Färbung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

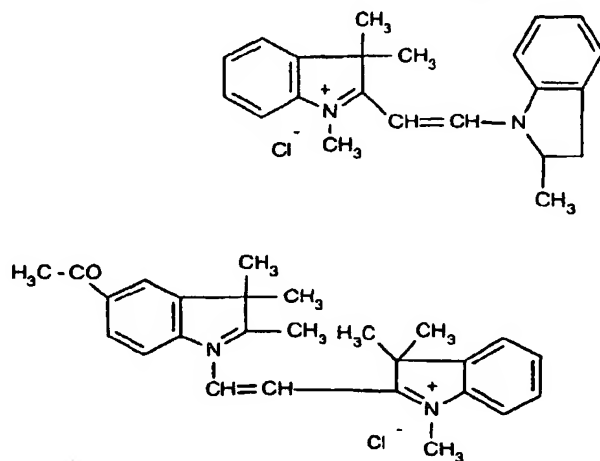
Die Ermittlung der Lichtechtheit der beiden Muster erfolgt nach ISO-Norm 105-B02 und AATCC 16E. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Färbung mit	Lichtechtheit ISO 105-B02 nach 300 Stunden	Lichtechtheit AATCC 16E nach 150 Stunden
Färbeflotte 3	4-5	3
Färbeflotte 4	6	4

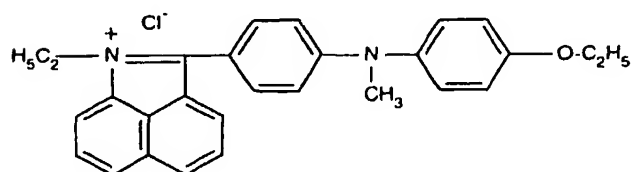
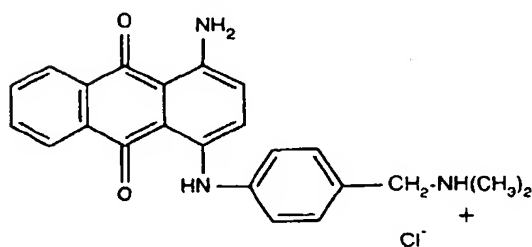
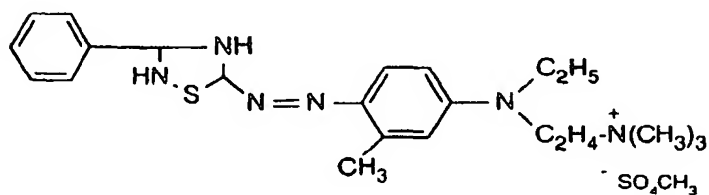
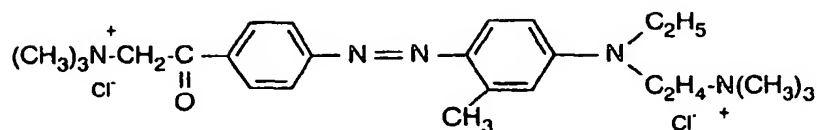
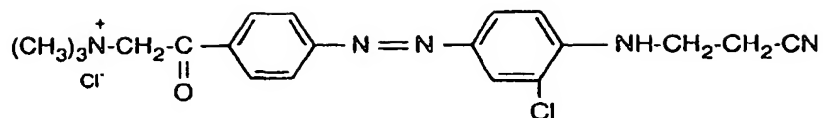
Die Lichtechtheitsnoten gemäss ISO 105-B02 werden mit dem Blaumassstab und die Lichtechtheitsnoten gemäss AATCC 16E werden mit dem Graumassstab ermittelt.

Aus den belichteten Mustern ist zu ersehen, dass sich die Verbesserung ausschliesslich auf den basisch anfärbbaren Anteil bezieht.

Wenn man wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben verfährt und anstelle der dort angegebenen Farbstoffe solche der folgenden Formeln verwendet, erhält man ebenfalls Färbungen mit verbesserter Lichtechtheit:







## Patentansprüche

- Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmischungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mangan(II)-Verbindungen anorganische oder organischen Salze oder Mn(II)-Komplexverbindungen einsetzt.
- Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Mangan-Chloride, -Acetate, -Phosphate, -Nitrate oder -Sulfate verwendet.
- Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Mangan-Formiate, -Oxalate oder -Lactate verwendet.
- Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mangan(II)-Komplexverbindungen Mn(II)-Komplexe der Zitronensäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Phosphono-alkan-polycarbonsäuren verwendet.

## EP 0 735 181 A2

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen der Mn(II)-Verbindungen einsetzt.
- 5 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mangan(II)-Verbindungen in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l, insbesondere 0,1 bis 1 g/l und vorzugsweise 0,1 bis 0,7 g/l verwendet.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man dem eine Mn(II)-Verbindung enthaltenden Färbebad einen Komplexbildner zusetzt.
- 10 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels färbt.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Mangan(II)-Verbindung während des Färbens dem Bad zusetzt.
- 15 11. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltene Polyamidfasermaterial.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mangan(II)-Verbindungen nach einem Auszieh- oder Kontinuumverfahren auf die Fasern aufbringt.
- 20

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 735 181 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
**15.04.1998 Patentblatt 1998/16**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **D06P 3/24**, D06P 1/673,  
D06P 1/647, D06P 1/653,  
D06P 3/82, D06P 3/854

(43) Veröffentlichungstag A2:  
**02.10.1996 Patentblatt 1996/40**

(21) Anmeldenummer: **96810166.7**

(22) Anmeldetag: **18.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE DK FR GB IT LI NL**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**LT LV SI**

(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder: **Reinert, Gerhard, Dr.**  
**4123 Allschwil (CH)**

(30) Priorität: **27.03.1995 CH 865/95**

(54) **Färben von Mehrfarbeneffekten auf Polyamidfasermaterial in Gegenwart von Mangan-Verbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Polyamidfasermischungen, welche regulär anfärbare Polyamidfasermaterialien und sauer modifizierte Polyamidfasermaterialien enthalten, mit Farbstoffmi-

schungen aus Säurefarbstoffen und kationischen Farbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass vor, während oder nach dem Färben dem Bad mindestens eine Mangan (II)-Verbindung zugesetzt wird. Die so erhaltenen Färbungen zeigen eine gute Lichtechtheit.

EP 0 735 181 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 96 81 0166

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 569 793 A (BAYER AG) * das ganze Dokument *	1	D06P3/24 D06P1/673 D06P1/647
E	DE 196 10 084 A (CIBA GEIGY AG) * das ganze Dokument *	1	D06P1/653 D06P3/82 D06P3/854
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		18. Februar 1998	
		Prüfer	
		Heywood, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A technologischer Hintergrund</p> <p>O mündliche Offenbarung</p> <p>P Zwischenliteratur</p> <p>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>S Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			